



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11092653 A**(43) Date of publication of application: **06 . 04 . 99**

(51) Int. Cl. **C08L 75/04**
C08G 18/38
C08K 5/12

(21) Application number: **09257230**(22) Date of filing: **22 . 09 . 97**(71) Applicant: **ASAHI DENKA KOGYO KK**

(72) Inventor: **NAKADA TADAHIRO**
NAKAHATA TAKASHI
NAGAMATSU TAMOTSU

(54) **AQUEOUS POLYURETHANE RESIN**
COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in storage stability of a water dispersion and physical properties of a cured material, usable as a treating agent for textile product, by compounding a specific aqueous polyurethane resin with an aromatic polyfunctional carboxylic acid ester compound.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) an aqueous polyurethane resin using at least a kind of a polyol containing an aromatic ring

structure (preferably a polyester polyol obtained by using an aromatic polyfunctional carboxylic acid) as a polyol component with (B) an aromatic polyfunctional carboxylic acid ester compound. Preferably the component A is obtained by introducing a cationic group or an anionic group to a molecule and neutralizing the molecule. The blending ratio of the components is 1-100 pts.wt. of the component B based on 100 pts.wt. of the resin solid content of the component A. The composition is preferably used as a treating agent for textile products and can provide textile products with handle, flame-retardant, deodorizing and antimicrobial effects.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92653

(43)公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/38

C 0 8 G 18/38

Z

C 0 8 K 5/12

C 0 8 K 5/12

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-257230

(22)出願日 平成9年(1997) 9月22日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 仲田 忠洋

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 中畑 隆

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 永松 保

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 水系ポリウレタン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可能な水系ポリウレタン樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ポリオール成分として芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を使用してなる水系ポリウレタン樹脂に、芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール成分として芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を使用してなる水系ポリウレタン樹脂に、芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合してなることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 芳香環構造を有するポリオールが、芳香族多価カルボン酸を用いて得られるポリエステルポリオールである請求項 1 記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】 水系ポリウレタン樹脂の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対し、芳香族多価カルボン酸エステル化合物 1 ～ 1 0 0 重量部を配合してなる請求項 1 または 2 記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】 水系ポリウレタン樹脂が、有機ポリイソシアネート (A)、芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を含有するポリオール (B) および分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールまたは分子中に塩基性基を有するポリオール (C) から製造されるポリウレタン樹脂に、中和剤を併用したものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、水系ポリウレタン樹脂組成物に関し、詳しくは、特定の水系ポリウレタン樹脂に芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合してなる、水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れた水系ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】塗料、接着剤、バインダー、コーティング剤、繊維などの処理剤あるいは各種仕上げ加工剤などの分野においてポリウレタン樹脂が用いられているが、斯る分野においても、環境問題や人体への悪影響を考え、有機溶剤の使用が制限されてきており、有機溶剤をほとんど含まない水系ポリウレタン樹脂への移行が進行し、その使用量も増加している。

【0003】この水系ポリウレタン樹脂は、一般に、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを、低分子量の鎖延長剤および必要に応じて界面活性剤を含有する水中に加えることによって鎖延長（高分子量化）と水分散を同時に行わせて製造されるため、ポリマー主鎖に多量のウレタン結合またはウレア結合を有することとなり、その構造が剛直化し伸びが小さくなる欠点があった。また、乾燥後に残存する界面活性剤は乾燥塗膜の物性に悪影響を及ぼすことが多いため、界面活性剤の使用量を低減したりあるいは界面活性剤を使用しなくとも水分散性または水溶性を付与するために、分子中にカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールまたは

分子中に塩基性基を有するポリオールを用いて構造中に親水性基を導入することも行われているが、この場合には、用いられるこれらのポリオールが低分子量の化合物であるため、上記の欠点がより顕著に現れる。

【0004】また、繊維処理剤として水系ポリウレタン樹脂を使用した場合にも、上記の欠点によって風合いが不良となることが多かった。

【0005】これまで、ポリウレタン樹脂に可塑剤を配合して柔軟性を付与することが行われており、例えば、特開平 7 - 2 6 1 3 7 号公報にはジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート等のエステル系可塑剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のポリエーテル系可塑剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の低分子量エーテルエステル系可塑剤を配合したポリウレタンエラストマーが記載されている。しかしながら、通常的水系ポリウレタン樹脂にこれらの可塑剤を配合しても物性の改善効果が不十分で、また、クリーニングを繰り返した場合にその効果が失われてしまうばかりでなく、水系ポリウレタン樹脂の保存安定性が低下する欠点もあり、実用上満足できるものではなかった。

【0006】従って、本発明の目的は、水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可能な水系ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、特定の水系ポリウレタン樹脂に芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合することによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、ポリオール成分として芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を使用してなる水系ポリウレタン樹脂に、芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合してなることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物について詳述する。

【0010】本発明において用いられる水系ポリウレタン樹脂は、例えば、(1)界面活性剤を用いて強制乳化する方法、(2)オキシエチレン骨格を導入して自己乳化性を付与する方法あるいは(3)分子中にカチオン性基またはアニオン性基を導入してこれを中和する方法などの方法により得られるものである。

【0011】これらの中でも特に(3)の方法により得られるものが、特に硬化物の風合いおよび耐水性などの物性が優れ、かつ、水分散物の保存安定性が優れるため好ましく、具体的には、有機ポリイソシアネート (A)、

芳香環構造を有するポリオール(Ｂ)の少なくとも一種を含有するポリオール(Ｂ)および分子中にカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールまたは分子中に塩基性基を有するポリオール(Ｃ)を、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒中でウレタン化反応させてプレポリマーとし、次いで、プレポリマーを中和、鎖延長し、水を加えて水性ウレタン樹脂とすることによって製造される。

【0012】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記有機ポリイソシアネート(Ａ)としては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートがあげられ、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビスフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等があげられる。

【0013】これらの有機ポリイソシアネート(Ａ)は、上記ポリオール(Ｂ)、上記ポリオール(Ｃ)および後述する鎖延長剤の活性水素の合計に対し、好ましくは0.8～3倍当量、より好ましくは1～2倍当量となるように使用される。有機ポリイソシアネート(Ａ)の使用量が0.8倍当量未満の場合には過剰のポリオール等が残存することとなり、また、3倍当量より多い場合には水を加えたときに尿素結合を多量に生成することとなり、いずれの場合もその特性を低下させるおそれがある。

【0014】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記ポリオール(Ｂ)は、芳香環構造を有するポリオール(Ｂ)の少なくとも一種を含有してなり、その使用量は、芳香環構造を有するポリオール(Ｂ)の量が、全ポリオール成分中で、少なくとも10重量%以上、好ましくは50重量%以上となる量である。

【0015】上記芳香環構造を有するポリオールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールＡのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物等の芳香族環を有する低分子量ポリオールあるいはこれらを開始剤としてエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加してなるポリエーテルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1,

4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、水添ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物等の低分子量ポリオールあるいはこれらを開始剤としてエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸の少なくとも一種から選ばれる多塩基酸との縮合物あるいはこれら芳香族多価カルボン酸とともにコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸等のその他の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオールなどがあげられるが、特に芳香族多価カルボン酸を用いて得られる芳香族環含有ポリオールを用いることが、水分散物の保存安定性が一層優れたものが得られるため好ましい。

【0016】また、上記ポリオール(Ｂ)として他のポリオールを併用することもでき、斯る他のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールＡのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物等の低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、または、上記低分子量ポリオールを開始剤としてエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加してなるポリエーテルポリオール、上記低分子量ポリオールとコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の多塩基酸あるいは炭酸との縮合物であるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリカプロラクトン等があげられる。

【0017】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記ポリオール(Ｃ)のうち、分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸等があげられ、また、分子中に塩基性基を有するポリオールとしては、例えば、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどがあげられ、特に、カルボキシル基を有するポリオールを用いた場合には分散性に優れる水性ウレタンが得られるので好ましい。

【0018】これらのポリオール(Ｃ)の使用量は、用いるポリオールおよびポリイソシアネートの種類にもよるが、通常は、水系ポリウレタン樹脂を構成する全ての

10

20

30

40

50

反応成分に対して、0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%が用いられる。ポリオール(C)の使用量が0.5重量%未満では水分散物の保存安定性が劣り、また、50重量%を超えて使用すると特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0019】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記の反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等をあげることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計重量に対して、10～100重量%が用いられる。

【0020】また、上記プレポリマーを中和する中和剤としては、上記プレポリマーがアニオン系の場合(ポリオール(C)として分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールを使用した場合)と、上記プレポリマーがカチオン系の場合(ポリオール(C)として塩基性基を有するポリオールを使用した場合)とによって異なり、上記プレポリマーがアニオン系の場合、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基があげられ、これらはカルボキシル基またはスルホン酸基を中和するに十分な量が用いられる。また、上記プレポリマーがカチオン系の場合、例えば、蟻酸、蓚酸、リン酸、硼酸、塩酸、炭酸、酢酸、ジメチロールプロピオン酸等の酸類があげられ、これらはポリオール塩基を中和するのに十分な量が用いられる。

【0021】また、上記プレポリマーを鎖延長する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホレンジアミン、メラミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のアミン類および水等があげられる。これらの鎖延長剤の使用量は、目的とするポリウレタン樹脂の分子量にもよるが、通常は、プレポリマーに対して0.5～10重量%が用いられる。

【0022】前述のように、これらの原料から水系ポリウレタン樹脂を製造する製造方法自体は周知であり、これらの原料の仕込み順序を適宜変更したり、あるいは分割して仕込むことも可能である。

【0023】このようにして得られた水系ポリウレタン樹脂は、通常、樹脂固形分が1～90重量%、より好ましくは5～80重量%となるように調整される。

【0024】また、上記水系ポリウレタン樹脂に配合さ

れる芳香族多価カルボン酸エステル化合物としては、芳香族多価カルボン酸とアルコール類とのエステル化合物が用いられ、上記芳香族多価カルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸などがあげられ、上記アルコール類としては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどあるいはこれらの混合アルコール類などがあげられる。

【0025】これら芳香族多価カルボン酸エステル化合物は、水系ポリウレタン樹脂の樹脂固形分100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～50重量部使用され、1重量部未満の使用ではその使用効果がほとんどみられず、100重量部を越えて使用した場合には、硬化物の物性を低下するおそれがある。

【0026】芳香族多価カルボン酸エステル化合物を水系ポリウレタン樹脂に配合する方法は、水系ポリウレタン樹脂製造後に配合する方法でもよく、芳香族多価カルボン酸エステル化合物の存在下で有機ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)およびポリオール(C)を反応させることによって最終製品に残存させる方法でもよい。

【0027】また、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物には、乳化剤を配合することができ、該乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤または反応性界面活性剤など全ての界面活性剤を使用することができる。

【0028】上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェートなどのアルキルサルフェート；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノート；スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩などのアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミ

10

20

30

40

50

ンオレート、トリエタノールアミンアビエートなどの脂肪酸塩；ナトリウムベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェートなどのアルキルアリアルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩などがあげられる。

【0029】上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；脂肪酸モノグリセライド；トリメチロールプロパン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドの脂肪酸アミン、アミドまたは酸との縮合生成物などがあげられる。

【0030】上記カチオン性界面活性剤としては、例えば、第1～3級アミン塩；ピリジニウム塩；第4級アンモニウム塩などがあげられる。

【0031】上記高分子界面活性剤としては、例えば、ポリビニルアルコール；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸カリウム、ポリ（メタ）アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート；ポリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；またこれらの重合体構成単位である重合性単量体の2種以上の共重合体または他の単量体との共重合体などがあげられる。また、クラウンエーテル類などの相関移動触媒と称されるものも界面活性を示すものとして有用である。

【0032】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて他の水性分散体や水分散液、例えば、酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル系、アクリル系、アクリルースチレン系等のエマルジョン；スチレンブタジエン系、アクリロニトリルブタジエン系、アクリルブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂等の各種水性分散体、水分散液を併用することができる。

【0033】また、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系抗酸化剤、有機ホスファイトまたはホスホナイトなどの有機リン系抗酸化剤、チオエーテル系抗酸化剤、紫外線吸収剤あるいはヒンダードアミン化合物などの光安定剤、フッ素系またはシロキサン系などの帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナなどの無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス類、防腐剤、消泡剤、可塑剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、増粘剤、香料等の慣用の添加物を加えることもできる。

【0034】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、塗料、接着剤、バインダー、コーティング剤、繊維など

の処理剤あるいは各種仕上げ加工剤などの分野において使用することができ、とりわけ、繊維製品の処理剤として使用する場合、風合いを与え、また、難燃、消臭、抗菌効果もあるので好ましい。

【0035】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を繊維製品の仕上げ剤として使用する場合の繊維基材としては、例えば、綿、麻等の天然繊維、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル等の人工合成繊維、またこれらの混紡繊維あるいはガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維などがあげられる。

【0036】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を繊維製品の仕上げ剤として使用する場合には、これを含有する処理浴を予め調製し、この中に繊維基材を浸漬、含浸させ、必要な付着量となるようマングロール等で絞り、乾燥させればよい。

【0037】また、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を塗料などとして使用する場合には、グラビアコート法、リバースロールコート法、エアナイフコート法、バーコート法、ドクターブレードコート法、カーテンロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロッドコート法などのコーティング法を用いて、基材に塗布して乾燥することによって、塗膜を形成することができる。

【0038】

【実施例】以下、製造例および実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、製造例および実施例における部は特にことわりのないかぎり重量部を表す。

【0039】製造例1

30 ポリエステルポリオール1（イソフタル酸／アジピン酸〔1：1〕とヘキサンジオールの縮合物、平均分子量1000）100部、イソホロンジイソシアネート107部、ジメチロールプロピオン酸20部およびN-メチルピロリドン100部を反応容器にとり、80～100℃に保ちながら反応させて、プレポリマーを製造した。

【0040】次いで、トリエチルアミン18部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン5部を加え、水を添加しながら35℃以下で架橋反応を行い、反応終了までに650部の水を加えて樹脂固形分23重量%の水系ポリウレタン樹脂Aを製造した。

【0041】上記製造例1と同様な操作により、次の〔表1〕の水系ポリウレタン樹脂B～Eを製造した。

【0042】製造例2

40 ポリエステルポリオール1（イソフタル酸／アジピン酸〔1：1〕とヘキサンジオールの縮合物、平均分子量1000）100部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）120部、ジメチロールプロピオン酸20部、N-メチルピロリドン100部およびジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）100部を反応容器にとり、80～100℃に保ちながら反応させ

て、プレポリマーを製造した。

【0043】次いで、トリエチルアミン18部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン5部を加え、水を添加しながら35℃以下で架橋反応を行い、反応終了までに537部の水を加えて樹脂固形分34.5重量%の*

*水系ポリウレタン樹脂Fを製造した。

【0044】上記製造例2と同様な操作により、次の〔表2〕の水系ポリウレタン樹脂G～Jを製造した。

【0045】

【表1】

水系ポリウレタン樹脂	A	B	C	D	E
ポリエステルポリオール ^{＊1}	100			90	
ポリエステルポリオール ^{＊2}		100			
ポリエステルポリオール ^{＊3}			100		
BPAPO ^{＊4}				70	
PPG1000 ^{＊4}					100
ジクロロプロピオン酸	20	20	20	14	20
水添MDI				209	
イソプロピルジシレート	107	107	107		107
ヘキサメチレンジアミン	5	5	5		5
1,4-ブタンジオール				25	
トリエチルアミン	18	18	18	11	18
N-メチルピロリドン	100	100	100	120	100
水	650	650	650	461	650
合計(部)	1000	1000	1000	1000	1000
固形分(wt%)	23	23	23	32	23

*1：フタル酸/アジピン酸(1：1)と1,4-ブタンジオールの縮合物
(平均分子量1000)

*2：テレフタル酸/セバシン酸(1：1)とネオペンチルグリコールの縮合物
(平均分子量1000)

*3：ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物(分子量1000)

*4：ポリプロピレングリコール(分子量1000)

【0046】

【表2】

水系ポリウレタン樹脂	F	G	H	I	J
ポリエステルポリオール	100	100	100	100	
PPG1000					100
ジメチルホスホン酸	20	20	20	20	20
水添MDI	120	120	120	120	120
ヘキサメチレンジアミン	5	5	5	5	5
トリエチルアミン	18	18	18	18	18
N-メチルピロリドン	100	100	100	100	100
水	537	537	537	537	537
DOP	100				100
TDT* ⁵		100			
THNP* ⁶			100		
TOBP* ⁷				100	
合計(部)	1000	1000	1000	1000	1000
固形分(wt%)	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5

*5：トリデシルトリメリテート

*6：テトラC9～11混合アルキルピロメリテート

*7：テトラ-2-エチルヘキシルニフェニルテトラカルビキシレート

【0047】実施例1

上記製造例により得られた水系ポリウレタン樹脂を用いて、次の〔表3〕、〔表4〕および〔表5〕に示したような水性分散体（水系ポリウレタン樹脂組成物）を調製し、5℃および40℃で3か月後の保存安定性を下記基準により評価した。ただし、可塑剤成分を配合する場合は、水系ポリウレタン樹脂の樹脂固形分100部に対して10部を攪拌混合した。

【0048】（保存安定性の評価基準）

- 1：良好なエマルジョンを保っている。
- 2：若干分離が見られる。
- 3：分離が見られる。
- 4：完全に分離している。

【0049】また、型枠をつけたガラス板上にシートの厚さ1mmとなるように上記水性分散体を流し込み、40℃で2日間乾燥した。これを100℃で3分間乾燥し*

*てJIS K 7113に準じて100%モジュラス（Kg/cm²）および伸び（%）を求めた。

30 【0050】また、上記水性分散体にT/C=65/35綿ブロード布を浸漬し、マングルロールで固形分付着率70%に絞った後、100℃で2分さらに170℃で1分熱風乾燥処理し、剛軟度、風合いおよび色合いを評価した。また、ドライクリーニングを3回実施したものについても評価した。

【0051】ここで剛軟度は、JIS L 1096に準じてカンチレバー法にて剛軟度を測定し、風合いは手触り、色合いは目視により評価した。

40 【0052】その結果を次の〔表3〕、〔表4〕および〔表5〕に示した。

【0053】

【表3】

	実 施 例				比 較 例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-1	1-2
水系シリコン樹脂						
A	○	○	○	○	○	○
可塑剤成分						
DOP	○					
TDT		○				
THNP			○			
TOBP				○		
エチル化大豆油					○	
エマルジョン						
保存安定性 5℃	1	1	1	1	4	1
40℃	1	1	1	1	1	1
シート						
100 %モジュラス	5	6	5	5	7	21
伸び率	1100	1200	1100	1100	1000	690
加工布						
剛軟度	43	45	46	43	48	81
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ
クリーニング後剛軟度	44	47	44	44	63	94
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ

【0054】

【表4】

	実 施 例			比較例
	1 - 5	1 - 6	1 - 7	1 - 3
水系シリコン樹脂				
B	○			
C		○		
D			○	
E				○
可塑剤成分				
DOP	○	○	○	○
エマルジョン				
保存安定性 5℃	1	1	1	2
40℃	1	1	1	4
シート				
100 %モジュラス	5	6	4	5
伸び率	1100	1200	1100	820
加工布				
剛軟度	4 4	4 8	4 3	6 2
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか
クリーニング後剛軟度	4 3	4 5	4 5	8 2
” 風合い	軟かい	軟かい	軟かい	硬い
” 色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ

【 0 0 5 5 】

【 表 5 】

	実 施 例				比較例
	1-8	1-9	1-10	1-11	1-4
水系ポリウレタン樹脂					
F	○				
G		○			
H			○		
I				○	
J					○
エマルジョン					
保存安定性 5℃	1	1	1	1	2
40℃	1	1	1	1	3
シート					
100 %モジュラス	5	6	5	5	5
伸び率	1100	1100	1100	1100	760
加工布					
剛軟度	4 2	4 3	4 6	4 4	4 8
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか
クリーニング後剛軟度	4 4	4 3	4 4	4 3	8 5
〃 風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い
〃 色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ

【0056】実施例および比較例から明らかなように、水系ポリウレタン樹脂に可塑剤成分を全く使用しない場合（比較例1-2）には柔軟性が得られず、これで繊維製品を処理した場合にも、風合いは硬く、色合いもくすんだ感じのものしかえられず、本発明の水系ポリウレタン樹脂に可塑剤としてエポキシ化大豆油などの可塑剤を使用した場合（比較例1-1）には、風合い色合いは優れたものが得られるが、エマルジョンの保存安定性が全く不十分であり、また、本発明以外の水系ポリウレタン樹脂に芳香族多価カルボン酸エステル化合物を併用した場合（比較例1-3および比較例1-4）には、当初の風合いや色合いなどは優れたものが得られるが、例えば、クリーニングを繰り返すことによりその性能は低下し、エマルジョンの保存安定性も不十分である。

40

*

*【0057】これに対して、芳香環構造を有するポリオールを使用してなる水系ポリウレタン樹脂に芳香族多価カルボン酸エステル化合物を配合してなる本発明の水系ポリウレタン系樹脂組成物を繊維処理剤として使用した場合（実施例1-1～1-11）には、エマルジョンの保存安定性に優れ、また柔軟なシートを提供し、さらに繊維に良好な風合いや色合いを付与し、クリーニングをした後においてもその性能は維持される。

【0058】

【発明の効果】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可能である。